

DERWENT-ACC-NO: 1971-70867S

DERWENT-WEEK: 197145

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Diesel fuel production from distillates contng sulphur  
and aromatics

PATENT-ASSIGNEE: UNIVERSAL OIL PROD CO[UNVO]

PRIORITY-DATA: 1961US-0106319 (April 28, 1961)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
DE 1470680 B		N/A	000
			N/A

INT-CL (IPC): C10G031/14

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1470680B

BASIC-ABSTRACT:

Hydrocarbon distillates containing aromatic and unsaturated hydrocarbons, as well as sulphuric compounds, are subjected of a two-stage hydrofining process, in presence of the same carrier catalyst consisting of cobalt, nickel and molybdenum at each stage.

The second reaction zone contains at least 65% by volume of the total catalyst, and the temp. in each zone is maintained at 204 degrees to 427 degrees C by cooling the discharge from the first zone.

The faster reactions of olefine saturation and decomposition of sulphur and nitrogen compounds takes place in the first zone, while the slower reaction of aromatic saturation is accomplished in the second zone with the larger amount of catalyst.

By limiting the temp. to 427 degrees C, degradation of the catalyst by coke deposition is reduced.

The product consists mainly of paraffins and naphthenes. Saturation of the aromatics improves the diesel index and makes it more suitable for use as diesel fuel.

**TITLE-TERMS:** DIESEL FUEL PRODUCE DISTIL SULPHUR AROMATIC

**DERWENT-CLASS:** H06

**CPI-CODES:** H04-A07; H06-B04;

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 23 b, 1/05

Behördeneigentum

⑩

## Offenlegungsschrift 1 470 680

⑪

Aktenzeichen: P 14 70 680.0 (U 8890)

⑫

Anmeldetag: 26. April 1962

⑬

Offenlegungstag: 19. Juni 1969

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 28. April 1961

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑰

Aktenzeichen: 106319

⑲

Bezeichnung: Verfahren zum Hydroraffinieren von aromatischen Kohlenwasserstoffdestillaten

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Universal Oil Products Company, Des Plaines, Ill. (V. St. A.)

Vertreter: Willrath, Dr. Hans-Heinrich; Weber, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Dieter; Patentanwälte, 6200 Wiesbaden

㉓

Als Erfinder benannt: Hallman, Newt Morris, Mount Prospect, Ill. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBL I S. 960): 17. 7. 1968  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

Dr. Hans-Heinrich Willrath

PATENTANWALT

Telegremmadresser: WILLPATENT

Postscheck: Frankfurt/Main 6769

Bank: Dresdner Bank AG, Wiesbaden

1470680

WIESBADEN 25. April 1962

Hildastraße 32

Telefon 72722

Dr. W./Wh

Case 963

Universal Oil Products Company,  
30 Algonquin Road, Des Plaines,  
Illinois, USA

Verfahren zum Hydroraffinieren  
von aromatischen Kohlenwasser-  
stoffdestillaten

Priorität: 106 319 vom  
28. April 1961 in USA

Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung hochwertigen Dieseltreibstoffes durch Hydroraffinieren von hoch aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffdestillaten, die oberhalb des Benzinbereiches sieden und die Neigung besitzen, eine übermäßige Ablagerung von Koks und anderem kohlenstoffhaltigen Material auf der katalytischen Masse hervorzurufen, die im allgemeinen in einem solchen Verfahren verwendet wird. Die Erfindung wendet besondere Arbeitsbedingungen an, die die Bildung von Koks und kohlenstoffhaltigem Material verhindern und gestattet dadurch, die katalytische Masse über einen ausgedehnten Zeitraum zu verwenden.

Kohlenwasserstofffraktionen enthalten häufig Verunreinigungen, die entfernt werden müssen, bevor sie als geeignet für ihren vorgesehenen Zweck anzusehen sind oder die im Falle

909825/1229

ihrer Entfernung den Wert des Destillates für weitere Aufarbeitung steigern. Zu diesen Verunreinigungen gehören Schwefelverbindungen, Stickstoffverbindungen, sauerstoffhaltige Verbindungen und verschiedene metallische Verunreinigungen, die den Kohlenwasserstoffdestillaten korrosive Neigungen und fauligen Geruch erteilen, wodurch sie diese für ihren weiteren Gebrauch weniger zweckmäßig erscheinen lassen. Falls eine Kohlenwasserstoffbeschickungsmasse zum Gebrauch als Dieseltreibstoff vorgesehen ist, stellen aromatische Kohlenwasserstoffe Verunreinigungen dar, die den Wert des Dieselindex vermindern.

Unter den vorerwähnten Verunreinigungen ist gebundener Schwefel im allgemeinen besonders vorherrschend und liegt im Kohlenwasserstoffdestillat beispielsweise als Mercaptan, Thiophen oder Sulfid vor. Solcher Schwefel wird im allgemeinen durch das Hydrodesulfurierverfahren entfernt, wobei die schwefelhaltigen Moleküle bei einer erhöhten Temperatur im allgemeinen oberhalb etwa 260° C und häufig sogar bei etwa 427° C behandelt werden. Die Reaktion geht in Gegenwart von Wasserstoff und einer geeigneten katalytischen Masse vor sich, wodurch die schwefelhaltigen Moleküle in die entsprechenden Kohlenwasserstoffgegenstücke und Schwefelwasserstoff umgewandelt werden; letzterer wird aus dem Verfahren als gasförmiger Abfall entfernt. Dieselbe Behandlung ist zur destruktiven Entfernung von stickstoffhaltigen Molekülen wirksam, indem diese in die Kohlenwasserstoffgegenstücke und Ammoniak umgewandelt werden; letzterer wird entweder innerhalb einer Gasphase entfernt oder aus dem flüssigen Produktaulauf adsorbiert. Wenn Sauerstoff in gebundener Form vorliegt, ist seine Entfernung ein kleineres Problem als diejenige von Schwefel oder Stickstoff. Unter den bei dem Hydroraffinierverfahren angewandten Arbeitsbedingungen werden sauerstoffhaltige Verbindungen leicht in die Kohlenwasserstoffgegenstücke und Wasser umgewandelt, und letzteres lässt sich leicht aus dem Kohlenwasserstoffprodukt durch bekannte Mittel entfernen.

Ausser den vorerwähnten Verunreinigungen enthalten die verschiedenen Kohlenwasserstoffdestillate, auf welche die Erfindung anwendbar ist, eine beträchtliche Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe und zwar sowohl Monoolefine als auch Diolefine. Zu letzteren gehören Styrol, Isopren, Dicyclopentadien und höher siedende Olefine. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe liegen im allgemeinen in Kombination mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vor und erteilen dem Kohlenwasserstoffdestillat die koksbildenden Eigenschaften. Wenn das Destillat zwecks Entfernung von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff der Hydrodesulfurierung unterzogen wird, treten häufig infolge der Bildung von Koks und anderem kohlenstoffhaltigen Material hinsichtlich des gewünschten Reaktionsgrades Schwierigkeiten auf. Die Koksablagerung scheint zu erhöhten Temperaturen, häufig oberhalb 260° C., zu führen, die im Hydrodesulfurierungsverfahren angewandt werden. Der Koks, der aus der thermischen Umsetzung der unbeständigen oder koksbildenden Verbindungen innerhalb des Destillates entsteht, erscheint im allgemeinen als Ablagerung eines festen hochkohlenstoffhaltigen Materials auf der katalytischen Masse und schirmt dadurch die katalytisch aktiven Oberflächen gegen das zu behandelnde Material ab. Diese Schwierigkeiten werden grösser, wenn der Siedebereich des Beschickungsmaterials ansteigt, und sind ziemlich beherrschend, wenn die Beschickung Kohlenwasserstoffe aufweist, die oberhalb des Benzinbereiches sieden. Geläufige Verfahren sind für die Hydroraffination von Kohlenwasserstoffgemischen entwickelt und zwecks Entfernung der Schwefel- und Stickstoffverbindungen Sättigung der monocelinischen und diolefinischen Kohlenwasserstoffe entwickelt worden, während gleichzeitig die Hydrierung der aromatischen Verbindungen nicht wesentlich beeinflusst wird. Solche Verfahren sind angemessen, wenn die Aufgabe besteht, aromatenhaltige Benzinfraktionen, Schmieröle und Brennöle herzustellen. An vielen Orten ist jedoch die Erzeugung von benzinartigen Kohlenwasserstoffen mit grossen Mengen aromatischen Kohlenwasserstoffen weniger wichtig als die Erzeugung grosser Mengen hochwer-

tigen Dieselöles. Die Aufgabe der Erfindung ist, mit einer einfachen wirksamen Methode Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, insbesondere solche, die oberhalb des Benzinbereiches sieden, zu hydroraffinieren, um hochwertigen Dieseltreibstoff zu erzeugen, während gleichzeitig die Ablagerung besondere grosser Mengen Koks und sonstigen kohlenstoffhaltigen Materials auf dem Hydroraffinierkatalysator vermieden wird.

Der Wert von Dieseltreibstoff wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der der Treibstoff brennt, d.h. höherwertige Dieseltreibstoffe sind solche, die die schnellere Brenngeschwindigkeit besitzen. Für Dieselmotoren wird ein schnell brennender Treibstoff verlangt, weil er in die Motorzylinder in flüssiger Phase statt in Dampfphase eingespritzt wird, wie dies bei Brennkraftmaschinen mit Verwendung von benzinartigen Kohlenwasserstoffen als Treibstoff üblich ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe haben eine viel kleinere Brenngeschwindigkeit als paraffinische Kohlenwasserstoffe einschliesslich Cycloparaffinen, und je grösser die Konzentration an aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem Brennstoff ist, desto weniger zweckmässig ist er zum Gebrauch in Dieselmotoren. Die Qualität von Dieseltreibstoffen wird häufig als Dieselindex ausgedrückt, der aus dem spezifischen Gewicht des Treibstoffes nach der Skala des American Petroleum Institute (API) und dem Anilinpunkt unter Benutzung der Formel

$$\text{Dieselindex} = \frac{\text{API Gewicht} \times \text{Anilinpunkt}}{100}$$

berechnet wird. Der Anilinpunkt wird durch die ASTM-Methode D 1012 ermittelt und in Graden Fahrenheit ausgedrückt (ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, herausgegeben 1961 von der American Society for Testing and Materials). Beim Vergleich von zwei Kohlenwasserstoffgemischen bezüglich ihrer Brauchbarkeit als Dieseltreibstoff ist die Brennqualität des Gemisches umso schlechter, je niedriger der Dieselindex ist. Ein niedriger Dieselindex kennzeichnet eine erhebliche Konzentration an aromatischen Kohlenwasserstoffen; im allgemeinen besitzt ein brauchbarer Dieseltreibstoff einen Dieselindex

oberhalb 50,0, vorzugsweise grösser als 55,0. Kohlenwasserstoffgemische, die oberhalb des Benzinbereiches sieden, wie Kokdestillate und schwere direkt gewonnene ungesättigte Mitteldestillate, zeigen einen Dieselindex von ungefähr 30,0. Solche Kohlenwasserstoffdestillate sind zum unmittelbaren Gebrauch als Dieseltreibstoff ungeeignet und müssen notwendigerweise aufgearbeitet werden, um den Dieselindex zu erhöhen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen Dieseltreibstoffes aus einem aromatischen Kohlenwasserstoffdestillat, das oberhalb des Benzinbereiches siedet, und bei diesem Verfahren wird das Destillat mit Wasserstoff in einer ersten Reaktionszone, die einen Hydroraffinierkatalysator enthält, umgesetzt, mindestens ein Anteil des Auslaufes aus der ersten Reaktionszone wird in eine zweite Reaktionszone mit einem Hydroraffinierkatalysator eingeführt und darin mit Wasserstoff umgesetzt. Gemäss der Erfindung beträgt die innerhalb der zweiten Reaktionszone angeordnete Katalysatormenge mindestens etwa 65,0 Volum-% der gesamten Katalysatormenge, die sich innerhalb der ersten und der zweiten Reaktionszone befindet, und der Anteil des Auslaufes aus der ersten Reaktionszone, der in die zweite Reaktionszone eingeführt wird, wird zunächst auf eine solche Temperatur gekühlt, dass die Reaktionswärme innerhalb der zweiten Reaktionszone zu einem Auslauf aus der zweiten Reaktionszone mit einer Temperatur von weniger als 427° C führt.

Im besonderen wird bei dem Verfahren nach der Erfindung ein oberhalb des Benzinbereiches siedendes aromatisches Kohlenwasserstoffdestillat mit Wasserstoff bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von 204 bis 427° C in einer ersten Reaktionszone mit einem Hydroraffinierkatalysator umgesetzt, mindestens ein Anteil des entstehenden Auslaufes aus der ersten Reaktionszone wird in eine zweite Reaktionszone mit einem Hydroraffinierkatalysator bei einer solchen EinlassTemperatur eingeführt, dass die Reaktionswärme innerhalb der zweiten Zone zu einem Auslauf aus der zweiten Reaktionszone mit einer Temperatur von weniger als 427° C führt, wobei die erste Reaktionszone

Hydroraffinierkatalysator in einer Menge von etwa 5,0 bis etwa 35,0 Volum-% der gesamten in der ersten und der zweiten Reaktionszone angeordneten Katalysatormenge enthält.

Wie oben angegeben, muss die Sättigung von Aromaten zusätzlich zu der Sättigung der monoolefinischen und diolefinischen Kohlenwasserstoffe sowie den mit der Entfernung von Schwefel und Stickstoff verbundenen Reaktionen erfolgen, wenn man einen sehr schnellen Dieseltreibstoff aus einem aromathaltigen ungesättigten Kohlenwasserstoffdestillat durch Hydroraffination erzeugen will. Unter diesen Reaktionen schreitet die Sättigung der olefinischen Kohlenwasserstoffe und die Entfernung der verunreinigenden Einflüsse mit der schnelleren Geschwindigkeit fort und gestattet daher eine höhere stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit. Um andererseits die langsamere Reaktion einschließlich der Sättigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu bewirken, ist eine niedrigere Raumgeschwindigkeit oder eine grösse Katalysatormenge bei einem gleichen Volumen flüssiger Beschickung erforderlich. Ferner muss die Temperatur des Beschickungsmaterials auf eine Höhe oberhalb 204° C gesteigert werden, um die verschiedenen erwünschten Reaktionen auszulösen. Da die Reaktionen hoch exotherm sind, ergibt sich eine beachtliche Reaktionswärme, die normalerweise zu einem übermäßig hohen Temperaturanstieg führt. Um die übermässige Ablagerung von Koks und kohlenstoffhaltigem Material zu verhindern, besteht eine erwünschte Arbeitshöchsttemperatur von 427° C. Bei der einstufigen Hydroraffinierung von oberhalb des Benzinbereiches siedenden Destillaten ist das erwünschte Reaktionsausmaß wegen der Notwendigkeit, die Temperatur auf eine Höhe unterhalb des Maximums zu halten, wirtschaftlich nicht durchführbar. Man hat mehrstufige Verfahren vorgeschlagen, bei denen der Ablauf aus der ersten Stufe in die zweite Stufe geleitet wird und letztere im allgemeinen mit einer grösseren Schärfe, d.h. mit höherer Temperatur und höherem Druck, arbeitet. Diese mehrstufigen Verfahren verringern etwas die Bildung von Koks und kohlenstoffhaltigem Material. Im allgemeinen wird bei diesen Verfahren die Gesamtmenge des gebrauchten

Katalysators in ebenso viele gleiche Anteile verteilt, wie Reaktionsszenen vorhanden sind. Bei einem zweistufigen Verfahren wird also der Katalysator je zur Hälfte der Gesamtmenge auf jede Zone verteilt. Diese mehrstufigen Verfahren sind jedoch hauptsächlich für die Erzeugung von benzinartigen Bestandteilen oder Bestandteilen vom Mitteldestillatsiedebereich entwickelt worden, wobei keine Sättigung der aromatischen Kohlenwasserstoffe verlangt wird. Daher reichen diese Verfahren nicht aus, um das Ziel der Erfindung zu erreichen, nämlich ein Fertigprodukt herzustellen, das im wesentlichen aus Naphthenen und Paraffinen besteht, wobei insbesondere die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in der den Verfahren zugebrachten Fraktionen vorhanden sind, gesättigt worden sind.

Wenn man grosse volumetrische Ausbeuten an Dieseltreibstoff von besonders hoher Qualität, d.h. mit einem Dieselindex über etwa 50,0, herstellen will, liegt die Katalysatormenge, die innerhalb der ersten Reaktionsszone angeordnet ist, vorausgesetzt innerhalb des Bereiches von 5,0 bis 15,0 Gewichts-% der gesamten Katalysatormenge.

Durch diese Methode können die Entfernung von verunreinigenden Schwefel- und Stickstoffverbindungen und die Sättigung von dicolefinischen und monoolefinischen Kohlenwasserstoffen in der ersten Reaktionsszone unter den vorteilhaftesten Bedingungen ohne übermässige Reaktionswärme infolge gleichzeitig auftretender Sättigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bewirkt werden. Die Sättigung der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt weitgehend in der zweiten Reaktionsszone unter den vorteilhaftesten Bedingungen. Das Verfahren nach der Erfindung erfolgt also in aufeinanderfolgenden Kontaktzonen, deren jede unter den Bedingungen steht, die mit den chemischen Eigenschaften des dort hindurchgehenden Materials besonders vorteilhaft verknüpft sind.

Das Verfahren nach der Erfindung lässt sich klarer unter Bezugnahme auf die Zeichnung verstehen. Im Interesse der Einfachheit und Klarheit sind verschiedene Erhitzer, Kondensa-

toren, Ventile, Steuerungen, Instrumente usw. in der Zeichnung fortgelassen worden. Nur solche Gefäße und Verbindungsleitungen, die für das volle Verständnis des Verfahrens notwendig sind, werden gezeigt. Die Kohlenwasserstoffbeschickungsmasse, die zur Erläuterung gebraucht wird, ist ein praktisch ungesättigtes Kokereidestillat, das eine Bromzahl von etwa 40,6 und einen Diesclindex von etwa 31,6, ein spezifisches Gewicht  $^{\circ}\text{API}$  bei  $15,6^{\circ}\text{C}$  von 28,1 (spezifisches Gewicht = 0,887) zeigt. Ausserdem ist das Kokereidestillat mit 4,6 % Schwefel und 0,0573 % (573 Teile je Million) Stickstoff verunreinigt und enthält etwa 49,0 % Aromaten. Die Beschickungsmasse tritt in das Verfahren durch Leitung 1 ein und wird auf die gewünschte Arbeitstemperatur für den Eintritt zur Reaktionszone innerhalb des Bereiches von  $204$  bis  $399^{\circ}\text{C}$  im Erhitzer 2 gebracht. Die erhitzte Beschickung wird mit einem intern kreisenden wasserstoffreichen Gasstrom in Leitung 21 vereinigt und geht weiter durch Leitung 3 zum Reaktionsgefäß 4. Der Produktauslauf aus dem Reaktor 4 geht mit einer höheren Temperatur als die Einlass-temperatur infolge der exothermen Reaktionswärme, die sich aus der Sättigung der monocolefinischen und dicolefinischen Kohlenwasserstoffe und Entfernung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen ergibt, durch Leitung 5 zum Kühler 6. Dies dient dazu, die Temperatur des Auslaufes vom Reaktor 4 vor seinem Durchgang durch Leitung 7 zum Reaktionsgefäß 8 der zweiten Stufe herabzusetzen. Die zur Temperatursenkung des Auslaufes vom Reaktor 4 verwendete Einrichtung, gleichgültig ob es sich um einen Kühler wie dargestellt oder verschiedene Wärmeaustauscher bzw. Abhitzekessel handelt, wird derart betrieben, dass die Temperatur des in das Reaktionsgefäß 8 eintretenden Materials sich auf einer Höhe befindet, bei der die Reaktionswärme innerhalb des Reaktors 8 die Temperatur des aus diesem ausfliessenden Produktes eine Höhe von etwa  $427^{\circ}\text{C}$  nicht überschreiten lässt. Der Auslauf vom Reaktor 8 geht durch Leitung 9 und den Kühler 10 zum Trenngefäß 12. Dieses arbeitet ungefähr bei Umgebungs-temperatur in der Grössenordnung von etwa  $54^{\circ}$  und dient dazu,

den gesamten Produktauslauf vom Reaktionsgefäß 8 in gasförmige und flüssige Phasen zu trennen. Die Gasphase, die Wasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und leichte paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan und Propan, enthält, wird vom Trenngefäß 12 über Leitung 17 durch den Kompressor 20 abgezogen und gelangt durch Leitung 21 zur Leitung 3, worin sie mit der normalerweise flüssigen Beschickung für das Reaktionsgefäß 4 vermischt wird. Ergänzungswasserstoff, der notwendig ist, um den bei der Sättigung der monocolefinischen, dicolefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie bei der Entfernung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen verbrauchten Wasserstoff zu ersetzen, tritt in das Verfahren durch Leitung 22 auf der Saugseite des Kompressors 20 ein. Mindestens ein Teil der Gasphase vom Trenngefäß 12 wird über Leitung 18 entfernt, die ein Drucksteuerventil 19 enthält. Dieses dient zur Verhinderung einer Ansammlung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in dem System, die aus der Umwandlung der verunreinigenden Schwefel- und Stickstoffverbindungen stammen. Der flüssige Produktauslauf wird vom Trenngefäß 12 über die Leitung 13 zum Abstreifer 14 geführt. Dieser dient zur Entfernung weiteren Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs und leichter Paraffin-kohlenwasserstoffe aus dem System durch Leitung 15. Praktisch vollständig gesättigte Kohlenwasserstoffprodukte werden aus dem Verfahren durch Leitung 16 abgezogen.

Verschiedene Abwandlungen können an dem dargestellten Fließschema im Rahmen des vorliegenden Verfahrens vorgenommen werden. Beispielsweise kann das Trenngefäß 12 mit zusätzlichen Trenn- und bzw. oder Absorptionsmitteln kombiniert werden. Zwecks Absorption des Ammoniaks kann Wassereinspritzung in Leitung 9 vorgesehen werden, und das Wasser mit absorbiertem Ammoniak wird durch geeignete Flüssigkeitsanionsauregeleinrichtungen vom Trenngefäß 12 entfernt. In ähnlicher Weise kann die Gasphase in Leitung 17 so behandelt werden, dass eine praktisch vollständige Entfernung von Schwefelwasserstoff und bzw. oder leichten paraffinischen Kohlenwasserstoffen erfolgt.

Die frische Kohlenwasserstoffbeschickung wird dem Reaktionsgefäß 4 in einer Menge zugespeist, die zu einer stündlichen Flüssigkeiterraumgeschwindigkeit, definiert als Raumteile Kohlenwasserstoffbeschickung je Raumteil in der Reaktionszone angeordnetem Katalysator, innerhalb des Bereiches von etwa 0,5 bis etwa 20,0 führt. Die Raumgeschwindigkeit durch das Reaktionsgefäß 4 wird von derjenigen durch das Reaktionsgefäß 8 wegen der verschiedenen Katalysatormengen, die innerhalb der beiden Reaktionszonen angeordnet sind, abweichen. Der kreisende wasserstoffreiche Gasstrom, der in der Zeichnung als mit dem erhitzen Kohlenwasserstoffdestillat in Leitung 3 vermischt dargestellt ist, wird in einer Menge innerhalb des Bereiches von 89 bis 1068 l je Liter Kohlenwasserstoffbeschickung dem Reaktionsgefäß 4 zugeleitet. Ergänzungswasserstoff kann in das Verfahren von irgendeiner geeigneten äusseren Quelle eingeführt werden, um den Wasserstoff auszugleichen, der innerhalb beider Verfahrensstufen bei der destruktiven Entfernung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen, für die Sättigung der diolefinischen, monoolefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe und zur Einstellung einer geeigneten Reinheit für Kreislaufzwecke verbraucht wird.

Die Betriebsdrücke in den Reaktionszonen sollen vorzugsweise nicht zu stark verschieden sein. Diese Drücke liegen innerhalb des Bereiches von 34 bis 204 at und zwar ist der Druck über der ersten Stufe etwas höher als über der zweiten Stufe, weil sich normalerweise beim Übergang des Ausflusses vom ersten zum letzteren ein Druckabfall ergibt. Intermediaire Drücke innerhalb des Bereiches von 68 bis 136 at werden bevorzugt. Beide Reaktionszonen werden bei einer Einlassstemperatur innerhalb des Bereiches von 204 bis 399° C arbeiten. Die Einlassstemperatur ist durch die innerhalb der Reaktionszonen entwickelte Reaktionswärme begrenzt, d.h. die Einlassstemperatur wird so gesteuert, dass die erzeugte Reaktionswärme die Auslassestemperatur nicht wesentlich über 427° C hinausgehen lässt.

Deshalb ist es ein wesentliches Merkmal der Erfindung, dass der Auslauf von der ersten Reaktionszone einer Kühlung unterzogen wird, bevor er in die zweite Reaktionszone eintritt.

Das mehrstufige Hydroraffinierverfahren nach der Erfindung ist ein katalytisch durchgeführtes Verfahren, und der verwendete Katalysator kann in beiden Reaktionszonen dieselbe chemische und physikalische Zusammensetzung aufweisen. Geeignete Hydroraffinationskatalysatormassen weisen metallische Bestandteile aus den Gruppen VIIA und VIII des Periodischen Systems auf. Der Katalysator wird also mindestens einen Metallbestandteil bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin bzw. Gemischen von zwei oder mehreren dieser Metalle, aufweisen. Die bevorzugte katalytische Masse zum Gebrauch in dem mehrstufigen Verfahren nach der Erfindung enthält Molybdän und mindestens einen Metallbestandteil aus der Eisengruppe des Periodischen Systems, wie Eisen, Kobalt und Nickel. Der Molybdänbestandteil wird im allgemeinen in gröserer Konzentration von etwa 4,0 bis etwa 30,0 Gewichts-% vorliegen, während der Eisengruppenbestandteil in einer Menge innerhalb des Bereiches von etwa 1,0 bis etwa 6,0 Gewichts-% vorhanden sein wird. Diese Konzentrationen sind auf der Grundlage der Elemente berechnet. Geeignete katalytische Massen sind z.B. folgende: 5,7 Gewichts-% Molybdän, 2,2 Gewichts-% Nickel und 0,25 Gewichts-% Kobalt; 4,2 Gewichts-% Nickel, 11,3 Gewichts-% Molybdän und 0,05 Gewichts-% Kobalt; 17,0 Gewichts-% Molybdän und 1,5 Gewichts-% Nickel; 6,0 Gewichts-% Nickel. Der Gebrauch einer jeweiligen katalytischen Masse hängt zumindest teilweise von den physikalischen und bzw. oder chemischen Eigenschaften des zu bearbeitenden Materials ab. Im allgemeinen sind die katalytisch aktiven Metallbestandteile mit einem geeigneten feuerfesten anorganischen Oxydmaterial, wie Tonerde, Kiesel säure, Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Boroxyd, Titanoxyd, Hafniumoxyd und Gemischen von zwei oder mehreren dieser Oxyde vereinigt. Andere Bestandteile, wie die Mitglieder der Halogenfamilie, insbesondere Fluor und bzw. oder Chlor, können mit

den Metallbestandteilen und dem Trägermaterial vereinigt sein. In einigen Fällen können Metallbestandteile aus den Gruppen I und II des Periodischen Systems mit der Masse vereinigt sein, um ihr gewisse erwünschte physikalische und bzw. oder chemische Eigenschaften zu erteilen. Ein besonders bevorzugtes Trägermaterial enthält Tonerde und etwa 10 bis etwa 40 Gewichts-% Kiesel säure bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials. Das jeweils für die Herstellung, sei es des Trägermaterials oder der fertigen katalytischen Masse, angewandte Mittel wird nicht als wesentlich für die Erfindung angesehen. Verschiedene geeignete Methoden für solche Herstellung sind bekannt, und jede derartige Methode kann gebraucht werden.

Das Verfahren nach der Erfindung ist in der Lage, erfolgreich und wirksam über einen ausgedehnten Zeitraum zu arbeiten. Bei praktisch allen katalytischen Verfahren liegt jedoch ein unabdingbarer natürlich vorkommender Entaktivierungsgrad der verwendeten katalytischen Masse vor. Beim vorliegenden zweistufigen Hydroraffinierverfahren wird der Katalysator allmählich infolge der natürlichen Zersetzung des Katalysators, der Ablagerung von Koks und anderem kohlenstoffhaltigen Material während der ausgedehnten Betriebsdauer und infolge der Bildung von verschiedenerlei Polymerisationsprodukten, die alle die Neigung haben, die aktiven Zentren und Oberflächen des Katalysators gegenüber dem zu bearbeitenden Material abszuschirmen, einer Entaktivierung unterliegen. Der Katalysator lässt sich durch eine sinnlich einfache Massnahme leicht reaktivieren, die im allgemeinen keine ausgedehnte Abschaltperiode verlangt. In solchen Fällen, wo die katalytische Entaktivierung eine Folge aus der Ablagerung von Koks und kohlenstoffhaltigem Material zu sein scheint, kann solches Material wirksam durch Abbremsen in einer Luftatmosphäre entfernt werden. In vielen Fällen kann eine erhebliche Menge der Polymerisations- und Copolymerisationsprodukte durch Behandlung des Katalysators mit einem kreisenden wasserstoffreichen Strom bei erhöhten Temperaturen von 260 bis 593° C entfernt werden.

909825/1229

Das folgende Beispiel dient zur weiteren Erläuterung des Verfahrens nach der Erfindung.

Beispiel

Ein Katalysator, der aus einem Tonerde-Kieselsäureträgermaterial vereinigt mit 0,05 Gewichts-% Kobalt, 4,2 Gewichts-% Nickel und 11,3 Gewichts-% Molybdän berechnet als Elemente besteht, wird in zwei Reaktionszonen angeordnet, die in Reihe geschaltet sind, wobei 13,6 Volum-% der Gesamtkatalysatormenge in der ersten Reaktionszone eingelagert sind. Dieser Katalysator wird hergestellt, indem man zunächst Kugelteilchen von etwa 1,56 mm (1/16 Zoll) aus einem Hydrosol enthaltend Aluminiumchlorid, eine saure Lösung von Wasserglas und die notwendige Menge Kobalthitrathexahydrat, nach der bekannten Öltropfmethode formt, wie sie näher in der USA-Patentschrift 2 620 314 beschrieben ist. Nach einer Hochtemperaturcalcinierung enthält das fertige Trägermaterial 88,0 Gewichts-% Tonerde und 12,0 Gewichts-% Kieselsäure. Die gewünschte Menge Nickel und Molybdän wird mit dem Trägermaterial durch Anwendung von Tränkungstechniken vereinigt, wobei man wässrige Lösungen von Nickelnitrathexahydrat und Molybdänsäure (85,0 Gewichts-% Molybdänoxid) verwendet. Die getränkten Massen wird bei einer Temperatur von 93° C getrocknet und darauf bei einer Temperatur von 538° C geäugt. Die geäugte Masse wird vorzugsweise anschliessend mit einem Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff behandelt, um zu erreichen, dass die Metallbestandteile innerhalb der Masse als ihre Sulfide vorliegen.

Tabelle I

Eigenschaften der Beschickungsmasse

Gewicht °API bei 15,6° C	28,1
spezifisches Gewicht (15,6° C/15,6° C)	0,887
ASTM-Destillation von 100 ml in °C	
Anfangsiedepunkt	214
5 %	222
10 %	229
30 %	252
50 %	276
<u>70 %</u>	<u>303</u>
90 %	335
95 %	347
Endsiedepunkt	369
Anilinpunkt	112,3
Dieselindex	31,6
Schwefel in Gewichts-%	4,66
Stickstoff in Teilen je Million	573

Das vorstehende Destillat, das ein Verschnitt von Kokereidestillat und einem schweren direkt gewonnenen Schwerbenzin war, wurde nach Vermischung mit Wasserstoff in einer Menge von 534 l/l Beschickung mit einer Geschwindigkeit von 1312 m<sup>3</sup> je Tag in die erste Reaktionszone bei einer Temperatur von etwa 316° C unter einem Druck von 102 at geleitet. Der gesamte Auslauf aus der ersten Reaktionszone, der daraus mit einer Temperatur von etwa 399° C abgeführt wurde, wurde in einen Dampferzeuger geleitet, um die Temperatur auf eine Höhe von 329° C zu senken, bevor der Produktauslauf in die zweite Reaktionszone eingeführt wurde.

Die Temperatur des Auslaufes aus der zweiten Reaktionszone betrug etwa 416° C. Dieser Auslauf wurde in einen Hochdruckseparator geleitet, aus dem ein wasserstoffreicher Gasstrom abgetrennt und zur Vereinigung mit in die erste Reaktionszone einzuführendem Kohlenwasserstoffdestillat zurückgeleitet wurde. Ergänzungswasserstoff wurde in einer Menge von etwa 1,5 Gewichts-% des ursprünglich eingebrachten Kohlenwasserstoffdestillates mit dem wasserstoffreichen Kreislaufgas vermischt, das in die erste Reaktionszone eingeführt wurde. Die flüssige Kohlen-

wasserstoffphase aus der Hochdrucktrennzone, die Schwefelwasserstoff, Ammoniak und leichte paraffinische Kohlenwasserstoffe einschliesslich Methan, Ethan und Propan enthielt, wurde in eine geeignete Abstreif- oder Fraktionierzone geführt, von wo ungefähr  $5100 \text{ m}^3$  trockne Gase je Stunde und etwa  $1276 \text{ m}^3$  flüssiges Produkt je Tag entfernt wurden.

Der aus der Abstreifeeinrichtung entfernte normalerweise flüssige Produktansatz hatte die in der folgenden Tabelle angegebenen Eigenschaften:

Tabelle II

Produkteigenschaften

Gewicht °API bei $15,6^\circ \text{C}$	39,4
spezifisches Gewicht ( $15,6^\circ \text{C}/15,6^\circ \text{C}$ )	0,828
ASTM-Destillation von 100 ml in $^\circ\text{C}$	
Anfangssiedepunkt	163
5 %	190
10 %	203
30 %	232
50 %	254
70 %	282
90 %	318
95 %	332
Endsiedepunkt	354
Anilinpunkt	153,14
Dieselindex	60,4
Schwefel in Gewichts-%	0,05

Es ist zu bemerken, dass ungefähr 99,0 % des Schwefels entfernt worden waren, während der Dieselindex von 31,6 auf einen Wert von 60,4 gestiegen war. Berechnungen haben ergeben, dass die Ausbeute an Hexanen und schwereren Kohlenwasserstoffen mit dem in Tabelle II angegebenen Siedebereich innerhalb des Bereiches von etwa 95,0 bis etwa 100 Volum-% lag, während die Ausbeute an trockenem Gas auf dem vergleichsweise niedrigen Wert von etwa 5,0 Gewichts-% des gesamten in die Anlage eingebrachten Kohlenwasserstoffdestillates lag. Es ist bezeichnend, dass die Trockengasmenge ungefähr 31,2 l/l Schwefelwasserstoff einschloss, der aus der Umwandlung von Schwefelverbindungen in ursprünglichen Kohlenwasserstoffdestillat stammte.

Ein Fachmann auf dem Gebiet der Erdölrauarbeitung wird ohne weiteres die Brauchbarkeit des Materials erkennen, das durch die in Tabelle II angegebenen Eigenschaften gekennzeichnet ist, die sich aus dem vorliegenden Zweistufenhydroraffinierverfahren ergeben und es als Dieseltreibstoff hoch geeignet machen. Dies ergibt sich aus dem Siedebereich und insbesondere dem relativ hohen Wert des Dieselindex und der vergleichsweise niedrigen Schwefelkonzentration. Ferner verbraucht man bei dem Verfahren nur etwa 1,5 Gewichts-% Wasserstoff bezogen auf die gesamte flüssige Beschickung.

P a t e n t a n s p r u c h

-----

1. Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen Dieseltreibstoffes aus einem oberhalb des Benzinbereiches siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffdestillat, indem das Destillat mit Wasserstoff in einer ersten einen Hydroraffinierkatalysator enthaltenden Reaktionszone umgesetzt, mindestens ein Teil des Auslaufes aus der ersten Reaktionszone in eine zweite Reaktionszone mit einem Hydroraffinierkatalysator eingeführt und darin mit Wasserstoff umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die innerhalb der zweiten Reaktionszone angebrachte Katalysatormenge mindestens etwa 65 Volum-% der gesamten Katalysatormenge in der ersten und zweiten Reaktionszone beträgt und der Anteil des Auslaufes aus der ersten Reaktionszone, der in die zweite Reaktionszone einzuführen ist, zunächst auf eine solche Temperatur abgekühlt wird, dass die Reaktionswärme innerhalb der zweiten Reaktionszone zu einem Auslauf aus der zweiten Reaktionszone mit einer Temperatur von weniger als 427° C führt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionszone Hydroraffinierkatalysator in einer Menge von etwa 5,0 bis etwa 35,0 Volum-% der gesamten Katalysatormenge in der ersten und der zweiten Reaktionszone enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat mit Wasserstoff in der ersten Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 204 bis 427° C umgesetzt wird.

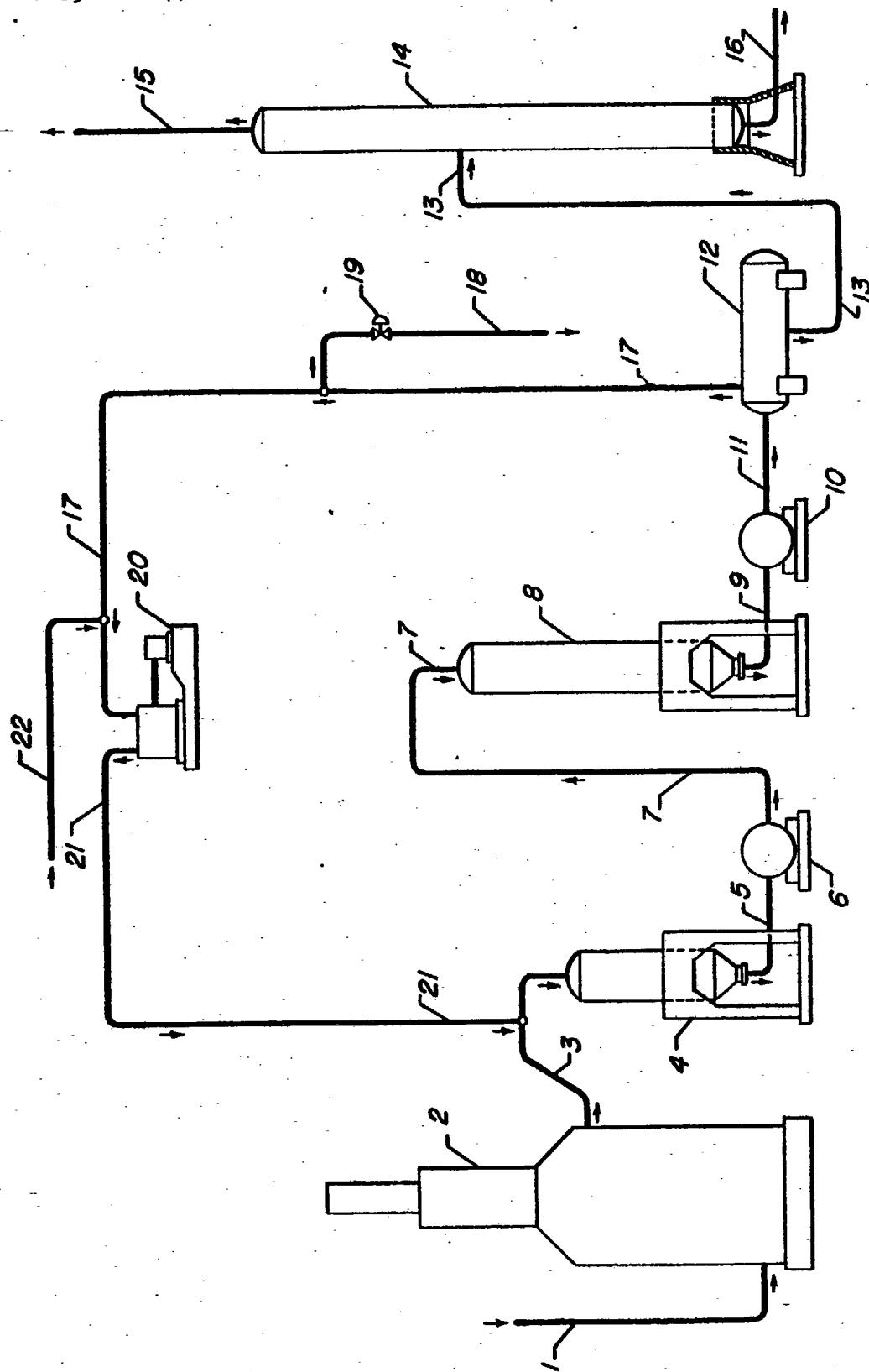
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydroraffinierkatalysator in der ersten und zweiten Reaktionszone aus einer katalytischen Masse besteht, die mindestens einen Metallbestandteil aus den Metallen der Gruppen VIA und VIII des Periodischen Systems aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Masse Molybdän und mindestens einen Bestandteil aus der Eisengruppe des Periodischen Systems enthält.

Leerseite

ORIGINAL INSPECTED

23b 1-05 1 470 680 O.T. 19.Juni 1969



909825/1229